

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-050840

(43)Date of publication of application : 19.02.1992

---

(51)Int.Cl.

G03C 8/40  
G03C 1/498  
G03C 1/76

---

(21)Application number : 02-156782

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 15.06.1990

(72)Inventor : GOTO SOHEI  
OBAYASHI KEIJI

---

## (54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the embrittleness of films and the max. density by incorporating a specific ration of a high boiling solvent and/or polymer latex with respect to the total content of a hot solvent into the above material.

CONSTITUTION: At least the photosensitive layers contg. a photosensitive silver halide, reducing agent, the hot solvent which is solid at ordinary temp. and a hydrophilic binder and the nonphotosensitive layers contg. the hot solvent which is solid at ordinary temp. and contg. the hydrophilic binder are provided on the base. The high boiling solvent and/or polymer latex is incorporated at  $\geq 30\text{wt.}\%$  with respect to the total content of the hot solvent into this photosensitive material. The embrittleness of the films of the heat developable photosensitive material and the max. density in the environment of  $\leq 40\%$  relative humidity are improved in this way.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-50840

⑤Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成4年(1992)2月19日  
 G 03 C 8/40 5 0 5 6906-2H  
 1/498 8910-2H  
 1/76 3 5 1 8910-2H  
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全30頁)

⑭発明の名称 熱現像感光材料

⑰特 願 平2-156782

⑱出 願 平2(1990)6月15日

⑲発 明 者 後 藤 宗 平 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑲発 明 者 大 林 啓 治 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑲出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
 ⑲代 理 人 弁理士 高 月 亨

## 明 細 書

## 1 発明の名称

熱現像感光材料

## 2 特許請求の範囲

1. 支持体上に、感光性ハロゲン化銀、還元剤、常温で固体の熱溶剤、及び親水性バインダーを含有する感光性層と、常温で固体の熱溶剤、及び親水性バインダーを含有する非感光性層とを少なくとも有する多層構成をなす熱現像感光材料において、前記熱溶剤の総含有量に対して、高沸点溶媒及び／またはポリマーラテックスが30重量%以上含有されていることを特徴とする熱現像感光材料。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、加熱現像によって画像を得る熱現像感光材料に関する。特に相対湿度40%以下の環境下での、熱現像感光材料の皮膜の脆弱性が改良され、かつ最高濃度の改良された熱現像感光材料に関する。

(発明の背景)

現像工程を熱による乾式処理で行うことにより、簡易で迅速に画像を得る感光材料(熱現像感光材料)は公知であり、その熱現像感光材料及び画像形成方法は例えば特公昭43-4921号、同43-4924号公報、「写真光学の基礎」銀塩写真編(1978年コロナ社刊行)の553頁～555頁、及びリサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号9頁～15頁(RD-17029)等に記載されている。

熱現像感光材料には、白黒画像を得るものと、カラー画像を得るものがあり、特に近年は各種の色素供与物質を用いてカラー画像を得る熱現像カラー感光材料の開発が試みられている。

また熱現像カラー感光材料には各種の方式があり、例えば熱現像により拡散性の色素を放出または形成させた後、色素を転写させることによりカラー画像を得る方式(以下これを転写方式と称する)は、転写するための受像体を必要とするが、画像の安定性や鮮明性及び処理の簡易性及び迅速性等の点で優れている。この転写方式の熱現像カラー感光材料及び画像形成方式は例えば特開昭59-

12431号、同59-159159号、同59-181345号、同59-229556号、同60-2950号、同61-52643号、同61-61158号、同61-61157号、同59-180550号、同61-132952号、同61-139842号各公報や、米国特許4,595,652号、同4,590,154号及び同4,584,267号各明細書等に記載されている。

現像に水を使わずに熱現像を行い、画像を形成する熱現像感光材料、例えば特開昭59-68730号、同60-191251号、同61-210352号、同62-42153号に記載の技術においては、更に熱現像を活性化するため、感光材料中に熱溶剤が添加されており、特に拡散性の色素転写型の熱現像カラー感光材料では、拡散性の色素の形成効率を高めるためや熱現像によって得られた色素の転写性を向上するために、種々の熱溶剤が熱現像感光材料の感光性層や非感光性層に添加される。

熱溶剤として、アルコール類、ポリオール類、フェノール類、及び低分子量の尿素類やアミド類等の、常温で液体状態である化合物を用いた熱現像感光材料では、熱溶剤自身が吸湿性であったり、

べたつきやくっつき現象が発生し始めるため、好ましくない。

よってこれらの問題を解決するため、更に改善が望まれている。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、前記問題点を解決して、相対湿度40%以下の環境下での熱現像感光材料の皮膜の脆弱性が改良された熱現像感光材料であって、更に最高濃度の改良された熱現像感光材料を提供することである。

#### 〔発明の構成〕

本発明者らは、上述した問題点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、下記構成の本発明により、上記目的が達成されることを見出した。

即ち、上記本発明の目的は、支持体上に、感光性ハロゲン化銀、還元剤、常温で固体の熱溶剤、及び親水性バインダーを含有する感光性層と、常温で固体の熱溶剤、及び親水性バインダーを含有する非感光性層とを少なくとも有する多層構成をなす熱現像感光材料において、前記熱溶剤の総含

或いは感光材料中で液状で存在したりするため、感光材料がべたついたり、感光材料の裏面や、その他の物質との間でくっつき現象を起こし易く、画像欠陥が発生することがある。この問題を改善するため、例えば特開昭60-232547号、同62-136645号、同63-53548号、同63-161446号及び特願昭63-39950号、同63-53548号、同63-54113号には、常温で固体の熱溶剤が記載されている。

しかしながら、常温で固体の熱溶剤を感光性層及び非感光性層に含有した熱現像感光材料は、特に相対湿度が40%以下の環境下で熱現像感光材料を断裁する場合や、熱現像機内で感光材料を搬送する場合、感光材料の皮膜の脆弱性が悪いため、皮膜に亀裂が入り、部分的に皮膜の崩れ落ちが発生し、断裁装置や熱現像機内を汚染する場合がある。この問題を改良する方法として、例えば特開昭63-163335号には、常温で液体の熱溶剤と固体の熱溶剤を併用して熱現像感光材料に含有させる記載があるが、十分な効果を得るために常温で液体の熱溶剤の含有量を増加させると、感光材料の

有量に対して、高沸点溶媒及び/またはポリマラテックスが30重量%以上含有されていることを特徴とする熱現像感光材料によって、達成された。

本発明の熱現像感光材料は、その少なくとも1層の感光性層と、少なくとも1層の非感光性層とに、常温で固体の熱溶剤が含有されるが、用いられる常温で固体の熱溶剤は、融点が好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃～200℃、更に好ましくは90℃～180℃の化合物である。これらの熱溶剤としては、例えば、特開昭60-232547号、同62-136645号、同63-53548号、同63-161446号、及び特願昭63-39950号、同63-53548号、同63-54113号に記載されている化合物が好ましく用いられる。

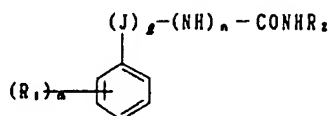
熱溶剤を添加する層としては、感光性ハロゲン化銀乳剤層、中間層、保護層を挙げることができ、それぞれに応じて効果が得られるように添加されて用いられる。更に前記の全ての層に添加されることが好ましいが、中間層は添加が少ない方が好ましい。

熱溶剤の好ましい総含有量は、バインダー量に対して20重量%～500重量%、より好ましくは20重量%～250重量%である。

本発明の熱現像感光材料に用いられる熱溶剤は、一般に水に対して難溶性を示すものが好ましく、好ましくはボールミル、サンドミル等の方法で、親水性コロイド層に微粒子状に粉碎し、懸濁液として添加される。

本発明の熱現像感光材料に用いられる、特に好ましい熱溶剤としては、下記一般式(1)の化合物である。

一般式(1)



$R_1$  : -OH、置換/未置換のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スル

ホンアミド基、アミノスルホニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基



$R_2$  : H、アルキル基、アリール基

$\ell$ ,  $n$  : 0、1

$m$  : 0、1、2、3

$J$  : アルキレン基

以下余白

Sol.	$\ell$	$n$	$m$	$R_1$	$R_2$	$J$
1	0	0	0	-	H	-
2	0	0	1	4-CH <sub>3</sub> -	H	-
3	0	0	1	2-CH <sub>3</sub> -	H	-
4	0	0	1	4-CH <sub>3</sub> O-	H	-
5	0	0	3	3,4,5-CH <sub>3</sub> O-	H	-
6	0	0	2	3,5-CH <sub>3</sub> O-	H	-
7	0	0	1	4-HOOC-	H	-
8	0	0	1	4-HO-	H	-
9	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H	-
10	0	0	1	4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-	H	-
11	0	0	1	4- 	H	-
12	0	0	1	4- 	H	-
13	0	0	1	4-CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> -	H	-
14	0	0	1	4-CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> NH-	H	-
15	0	0	1	4-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> -	H	-
16	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO-	H	-
17	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO-	H	-

Sol.	$\ell$	$n$	$m$	$R_1$	$R_2$	$J$
18	0	0	1	4-Cl-	H	-
19	0	0	1	4-CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	H	-
20	0	0	1	4-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H	-
21	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H	-
22	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H	-
23	0	0	1	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H	-
24	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O-	H	-
25	0	0	1	4-CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H	-
26	0	0	1	3-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H	-
27	0	0	1	3-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO-	H	-
28	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H	-
29	0	0	1	4-HO(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)-	H	-
30	0	0	1	4-HO(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> -	H	-
31	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub>	-
32	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
33	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub>	-
34	0	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
35	0	0	1	4-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub>	-

Sol	l	n	m	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	J
36	0	0	1	4-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-
37	0	1	0	-	H	-
38	0	1	1	4-CH <sub>2</sub> -	H	-
39	0	1	1	5-CH <sub>2</sub> -	H	-
40	0	1	1	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-	H	-
41	0	1	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-	H	-
42	0	1	1	3-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-	H	-
43	0	1	1	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	-
44	0	1	1	4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-	H	-
45	1	0	0	-	H	-CH <sub>2</sub> -
46	1	0	1	4-CH <sub>2</sub> -	H	-CH <sub>2</sub> -
47	1	0	1	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-	H	-CH <sub>2</sub> -
48	1	0	1	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-	H	-CH <sub>2</sub> -

以下余



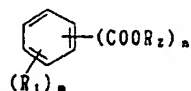
本発明において、高沸点溶媒とは、無機性／有機性の比〔“有機概念図”（甲田善生著、三共出版株式会社）参照〕が0.7未満、好ましくは0.1以上0.7未満の範囲にある化合物を示し、沸点が150℃以上、好ましくは200℃以上、融点が130℃未満、好ましくは80℃未満、特に好ましくは室温（25℃）で液体の有機溶媒である。

本発明に用いることのできる高沸点溶媒としては、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,835,579号、同第3,287,134号、同第2,353,262号、同第2,852,383号、同第3,554,755号、同第3,676,137号、同第3,676,142号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,779,765号、同第3,837,863号、英国特許第958,441号、同第1,222,753号、O L S 2,538,889号、特開昭47-1031号、同49-90523号、同50-23823号、同51-26037号、同51-27921号、同51-27922号、同51-26035号、同51-26036号、同50-62632号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同54-119921号、同54-119922号、同55-25057号、

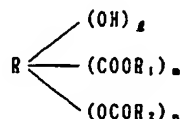
同55-36869号、同56-19049号、同56-81836号、特公昭48-29060号などに記載されている。

本発明に好ましく用いられる高沸点溶媒としては、下記一般式〔A〕～〔E〕で示されるものを挙げる事ができる。

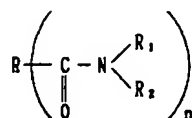
一般式〔A〕



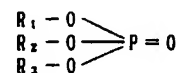
一般式〔B〕



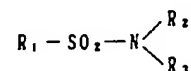
一般式〔C〕



一般式〔D〕



一般式〔E〕



式〔A〕～〔E〕中、R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ水素原子、直鎖、環状あるいは分岐のアルキル基、好ましくは炭素原子数1～30の直鎖、環状あるいは分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、1-プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、1-ブチル基、1-アミル基、ヘキシル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基等）、アルコキシ基、好ましくは炭素原子数1～30のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、1-プロポキシ基、1-ブトキシ基等）、芳香族基、好ましくは炭素原子数6～30の芳香族基（例えばフェニル基、ナフチル基等）ま

たはヘテロ環基、好ましくは炭素原子数4～30のヘテロ環基（例えばフリル基、チオフリル基、ピラゾリル基、オキサゾイル基、ピリジル基、ピペラジル基、インドリル基、キノリニル基等）を表す。

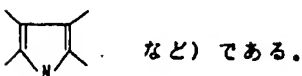
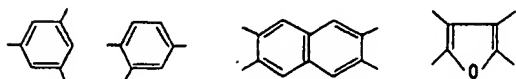
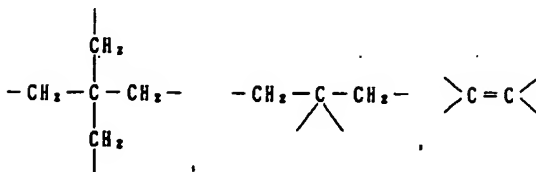
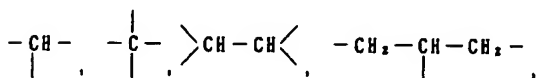
R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>で表される直鎖、環状あるいは分岐のアルキル基、及びアルコキシ基は置換基を有するものも含み、置換基としては、芳香族基（例えばフェニル基、p-メトキシフェニル基、2, 4-ジ-tert-アミルフェニル基等）、カルボニル基（例えばアセチル基、ベンゾイル基等）、アミノ基（例えばアニリノ基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ基等）、ヘテロ環基（例えばフリル基等）、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子等）などがある。

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>で表される芳香族基は、置換基を有するものも含み、置換基としては、アルキル基（例えばメチル基、tert-ブチル基、tert-

アミル基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等）、カルボニル基（例えばメトキシカルボニル基等）、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子等）などがある。

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>で表されるヘテロ環基は、置換基を有するものも含み、置換基としては、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、tert-ブチル基等）、芳香族基（例えばフェニル基、トリル基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等）、カルボニル基（例えばメトキシカルボニル基等）、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子等）などがある。ただし、式中、Rが2つの残基の結合部となる場合、Rは単なる結合手、炭素原子数1～30の直鎖、環状あるいは分岐のアルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、1-ブチレン基、オクチレン基、テトラデカメチレン基、シクロヘキシレン基など）、アルケニレン基（例えばビニレン基、2-ブテニレン基、プロベニレン基、シクロヘキセニレン基など）、アルキニレン基（例えばエチニ

レン基など）、炭素原子数6～30のアリーレン基（例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基など）である。Rが3以上の残基の結合部となる場合は、Rは3個以上の基（例えば



など）である。

またR、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>が置換基を有する

場合には、前記R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まないものとする。

l、m、nは0ないし6の整数を表し、同一分子内で少なくとも1つは1～6の整数を表す。R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は同じでも異なってもよい。

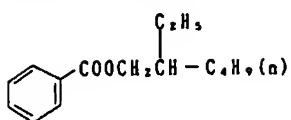
R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>のうちの任意の2つが結合して5～7員環を形成してもよい。

本発明に用いることができる高沸点溶媒の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

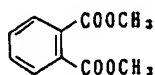
以下余白

## 一般式(A)に対応する具体例

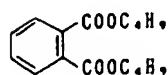
a-1



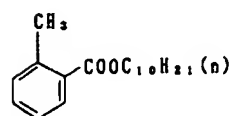
a-2



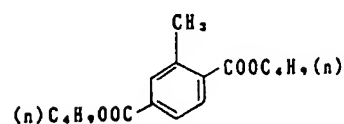
a-3



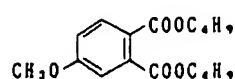
a-4



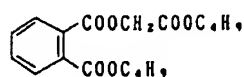
a-5



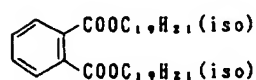
a-10



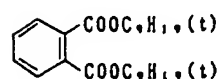
a-11



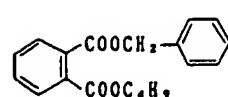
a-12



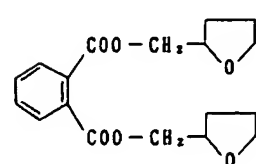
a-13



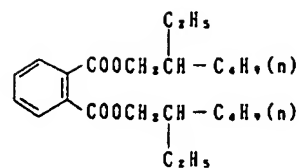
a-14



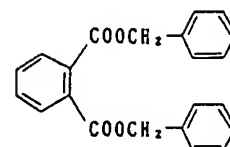
a-15



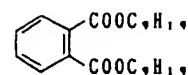
a-6



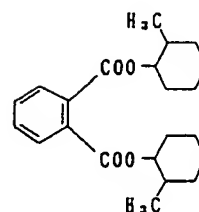
a-7



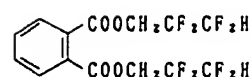
a-8



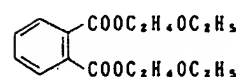
a-9



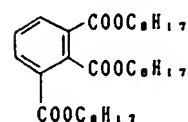
a-16



a-17

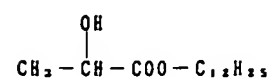


a-18

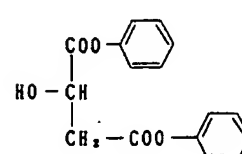


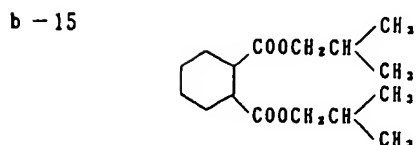
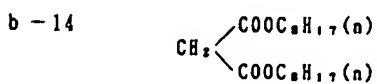
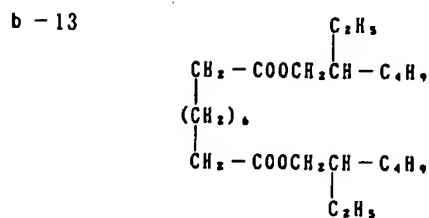
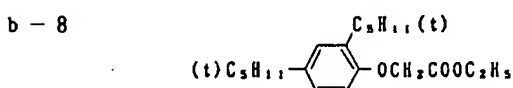
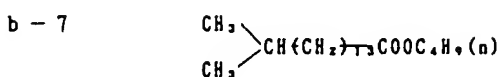
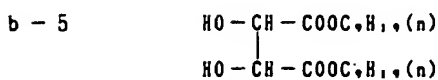
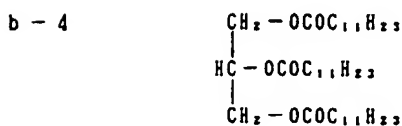
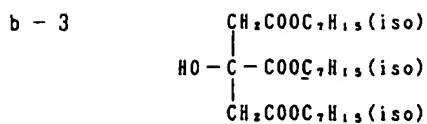
## 一般式(B)に対応する具体例

b-1

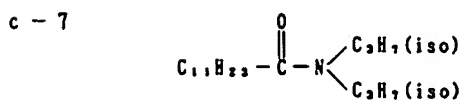
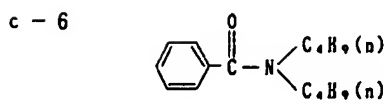
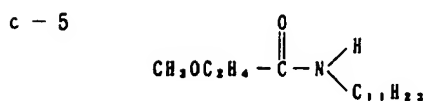
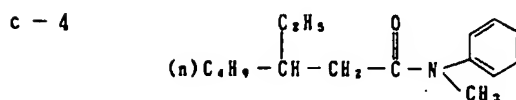
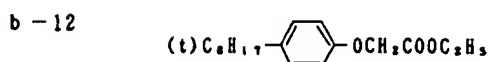
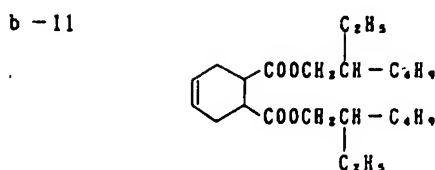
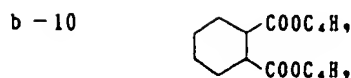
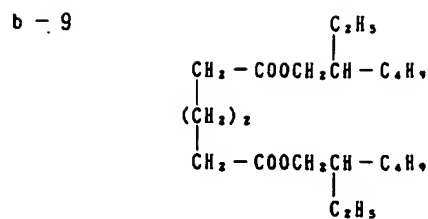


b-2



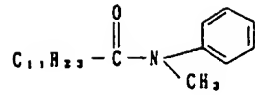


一般式 (C) に対応する具体例

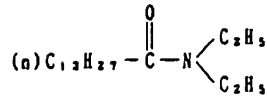




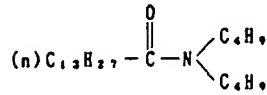
c - 8



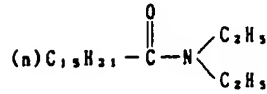
c - 9



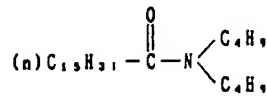
c - 10



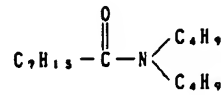
c - 11



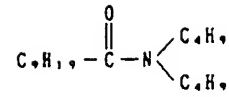
c - 12



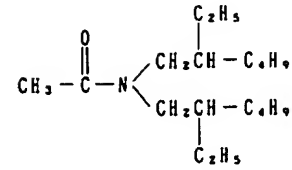
c - 13



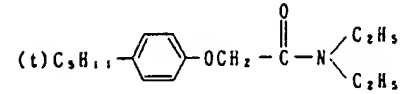
c - 14



c - 15

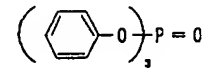


c - 16

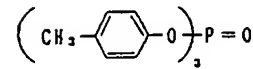


一般式 (D) に対応する具体例

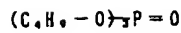
d - 1



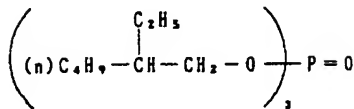
d - 2



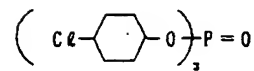
d - 3



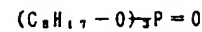
d - 4



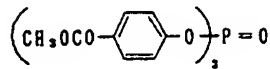
d - 9



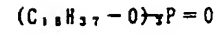
d - 10



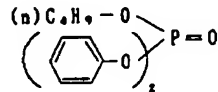
d - 5



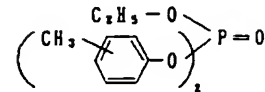
d - 11



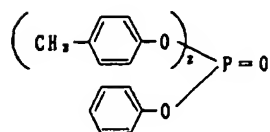
d - 6



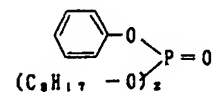
d - 12



d - 7



d - 13



d - 14



d - 8

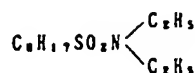


d - 15

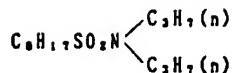


一般式 (E) に対応する具体例

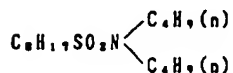
e - 1



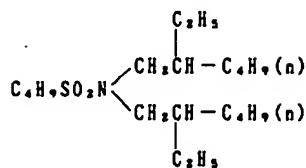
e - 2



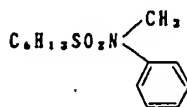
e - 3



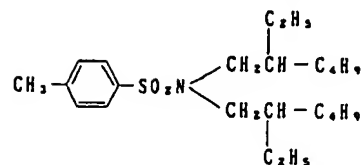
e - 4



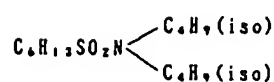
e - 5



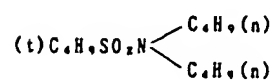
e - 6



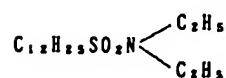
e - 7



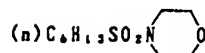
e - 8



e - 9



e - 10



本発明において、高沸点溶媒（以下、HBSと略称する）は2種以上併用してもよい。この場合、室温で液体のHBSと室温で固体のHBSを組み合わせてもよい。

HBSの含有量は感光材料中の総熱溶剤に対して好ましくは30重量%～300重量%、更に好ましくは50重量%～200重量%である。

本発明に用いられるHBSは感光性ハロゲン化銀乳剤層及びその他の非感光性層に含有させることが好ましい。

HBSの添加方法は、メタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド等の水混和性溶媒に溶解して添加する方法、酢酸エチル等の溶媒に溶解し、ゼラチン水溶液と界面活性剤を加えて超音波分散機等によって水系分散液として添加する方法等がある。

HBSの分散粒子中には、他の写真用添加物（例えば現像促進剤、カブリ防止剤等）を共存させることもできる。

本発明の熱現像感光材料に用いられるポリマー

ラテックスはポリマーの水分散物であり、このようなポリマーは、主として縮合系重合体とビニル系重合体とに大別される。縮合系重合体としては、ポリアミド、ポリペプチド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ酸無水物、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリエーテル等が挙げられる。不飽和化合物系重合体としては、ビニル基による付加重合体で脂肪族炭化水素系、芳香族系、ビニルアルコール系、ニトリル系、アクリル系、メタクリル系、アクリロニトリル系、ハロゲン系などの単一重合体とこれらの組み合わせによる共重合体が挙げられる。

ポリマーラテックスの製造上の容易さからは、好ましくはポリエステル系またはビニル系重合体を選ばれる。これらの重合体の原料となる重合性不飽和化合物は重合性不飽和エチレン系化合物や、ジオレフィン系化合物であれば良い。例えば、アクリル酸及びそのエステル類、メタクリル酸及びそのエステル類、クロトン酸及びそのエステル類、ビニルエステル類、マレイン酸及びそのジエステ

ル類、フマル酸及びそのジエステル類、イタコン酸及びそのジエステル類、オレフィン類、スチレン類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物類、ビニルエーテル類、ビニルケトン類、多官能モノマー類、ビニル異節環化合物、グリシジルエステル類、不飽和ニトリル類等が挙げられる。

これら重合性不飽和化合物の具体的な例を挙げると、アクリル酸エステル類としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、*tert*-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルア

クリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-*iso*-プロポキシアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレート、1-ブロモ-2-メトキシエチルアクリレート、1, 1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート等が挙げられる。

メタクリル酸エステル類の例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート、*N*-エチル-*N*-フェニルアミノエチルメタクリレート、2-(3-フェニル

プロピルオキシ)エチルメタクリレート、ジメチルアミノフェノキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-*iso*-プロポキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレートなどを挙げることができる。

ビニルエステル類の例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテ

ート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなどが挙げられる。

またオレフィン類の例としては、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等を挙げることができる。

スチレン類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられる。

クロトン酸エステル類の例としては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシルなどが挙げられる。

またイタコン酸ジエステル類としては、例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

マレイン酸ジエステル類としては、例えば、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイ

ン酸ジブチルなどが挙げられる。

フマル酸ジエステル類としては、例えば、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどが挙げられる。

アクリルアミド類としては、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミドなどが挙げられる。

メタクリルアミド類としては、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ジ

メチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミドなどが挙げられる。

アリル化合物としては、酢酸アリル、カプロン酸アリル、ラウリン酸アリル、安息香酸アリルなどが挙げられる。

ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

ビニルケトン類としては、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトンなどが挙げられる。

ビニル異節環化合物としては、ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルトリアゾール、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。

グリシジルエステル類としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

不飽和ニトリル類としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

多官能性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレートなどが挙げられる。

更に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、イタコン酸モノアルキル、例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど；マレイン酸モノアルキル、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど；シトラコン酸、スチレンスルホン酸、ビニルベンジルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など；メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えば、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸

など；アクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など；メタクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など；アクリロイルオキシアルキルホスフェート、例えば、アクリロイルオキシエチルホスフェート、3-アクリロイルオキシプロピル-2-ホスフェートなど；メタクリロイルオキシアルキルホスフェート、例えばメタクリロイルオキシエチルホスフェート、3-メタクリロイルオキシプロピル-2-ホスフェートなどが挙げられる。これらの酸はアルカリ金属（例えば、Na、Kなど）またはアンモニウムイオンの塩であってもよい。更にその他の重合性不飽和化合物としては、米国特許第 3,459,790号、同第 3,438,708号、同第 3,554,987号、同 4,

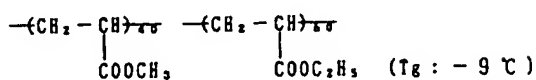
215,195 号、同第 4,247,673号、特開昭57-2057

35号公報明細書等に記載されている架橋性モノマーを用いることができる。このような架橋性モノマーの例としては、具体的にはN-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-(2-アセトアセトキシエトキシ)エチル)アクリルアミド等を挙げることができる。

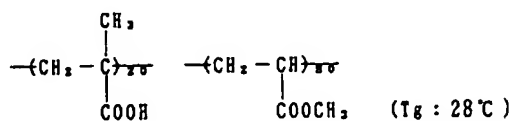
本発明に用いられるポリマーラテックスを構成する特に好ましい具体例を示すが、これらに限定されるものではない(括弧外の数字はモノマーの反応モル比を示す。またT<sub>g</sub>はガラス転移点である)。

例示化合物

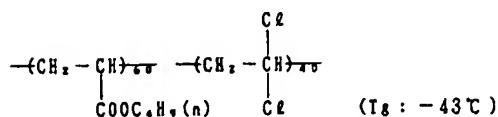
PL-1



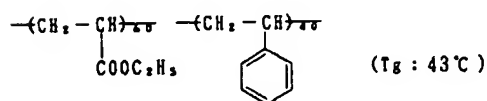
PL-2



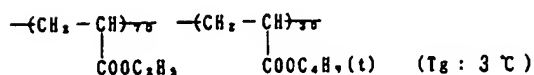
PL-7



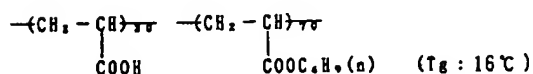
PL-8



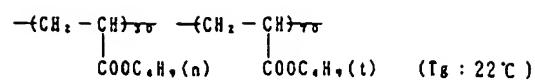
PL-9



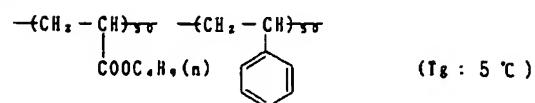
PL-10



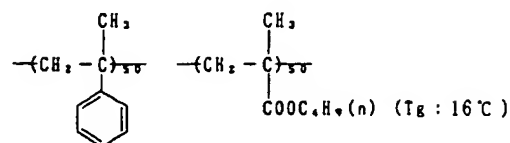
PL-3



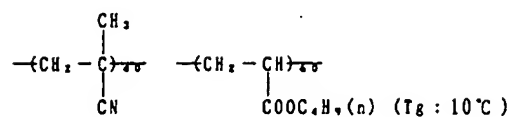
PL-4



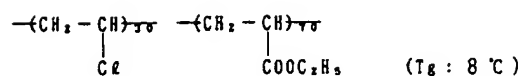
PL-5



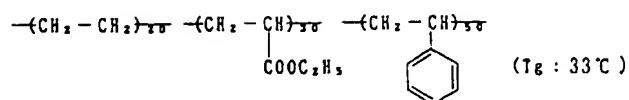
PL-6



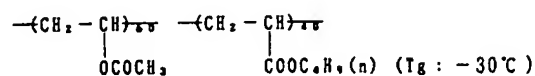
PL-11



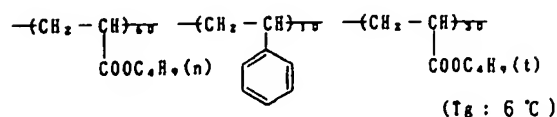
PL-12



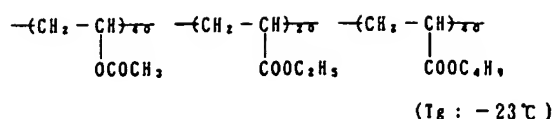
PL-13



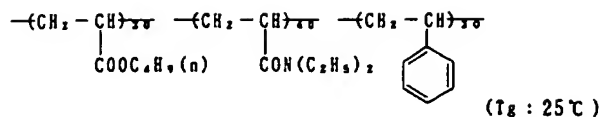
PL-14



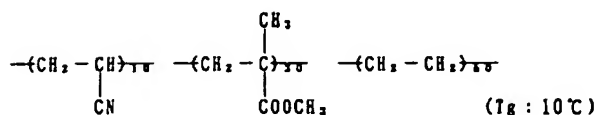
P L - 15



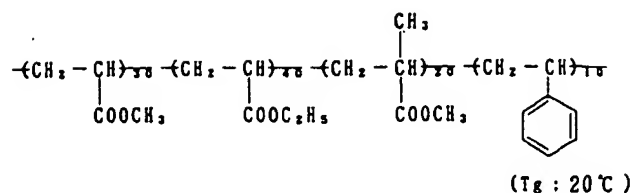
P L - 16



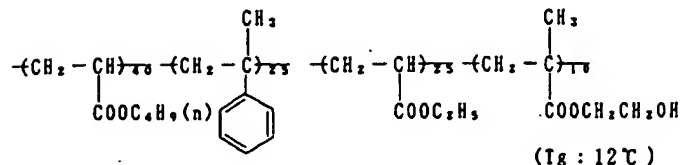
P L - 17



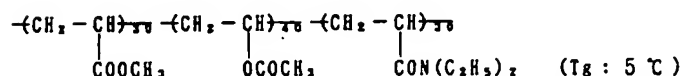
P L - 18



P L - 19



P L - 20



これらのポリマーラテックスは一般に親水性基を含む界面活性剤を高濃度に存在させて、疎水性

ポリマーを作るモノマーを激しく攪拌しつつ重合させることにより、製造することができる。

これらのポリマーラテックスの製造法については、例えば大津隆行、木下雅悦共著“高分子合成の実験法”化学同人社(1975)に詳細に述べられている。

本発明に用いられるポリマーラテックスは、製造の際に界面活性剤として、一般のアニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性系の各界面活性剤を用いることができる。これらは単独でも2種以上を併用して用いてもよい。

本発明の熱現像感光材料に用いられるポリマーラテックスは平均分子量が5,000~500,000が好ましく、更に10,000~300,000のポリマーを分散質とするものがより好ましい。本発明に用いられるポリマーラテックスの粒径は製造時の条件(モノマー量、界面活性剤量、重合温度、攪拌速度等)により任意に調整できるが、好ましくは平均粒径が0.05 $\mu\text{m}$ ~2 $\mu\text{m}$ の水系分散物である。

ポリマーラテックスは、単独で用いても、他の

ポリマーラテックスを組み合わせてもよい。

ポリマーラテックスの含有量は、総熱溶剤に対して、重量比で好ましくは30重量%~300重量%、更に好ましくは50重量%~200重量%である。特に好ましいのはポリマーラテックスとHBSとを組み合わせる場合で、好ましい含有量の比率としては、ポリマーラテックス/HBSで0.2/0.8~0.8/0.2である。

以下余白



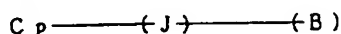
本発明の熱現像感光材料には、色素供与物質を用いることができる。例えば、色画像形成用の色素供与物質を用いて、単色または多色のカラー感光材料とすることができ、例えばフルカラー感光材料とすることができ、また、実質的にグレイ（ないし黒）の画像を与えるように色素供与物質を用いて、実質的に黑白画像を得る黑白感光材料とすることができ、

本発明に用いることができる色素供与物質としては、例えば特開昭62-44737号、同62-129852号、同62-169158号に記載されている非拡散性の色素を形成するカプラー、例えば米国特許475,441号に記載のロイコ色素、あるいは例えば米国特許4,235,957号等に記載の熱現像色素漂白法に用いられるアゾ色素を該色素供与物質として用いることもできるが、より好ましくは拡散性の色素を形成または放出する拡散型色素供与物質を用いることが好ましい。

以下、本発明に用いることのできる拡散型色素供与物質について説明する。拡散型色素供与物質

が型色素供与物質として、次の一般式（イ）で示されるものがある。

一般式（イ）



式中、Cpは還元剤の酸化体と反応（カップリング反応）して拡散性の色素を形成することができる有機基（カプラー残基）を表し、Jは還元剤の酸化体と反応する活性位と結合している2価の結合基を表し、Bはバラスト基を表す。ここでバラスト基とは、熱現像処理中、色素供与物質を実質的に拡散させないようにするもので、分子の性質によりその作用を示す基（スルホ基など）や、大きさによりその作用を示す基（炭素原子数が多い基など）等をいう。Cpで表されるカプラー残基としては、形成される色素の拡散性を良好にするため、その分子量が700以下であるものが好ましく、より好ましくは500以下である。

バラスト基としては好ましくは8個以上、より好ましくは12個以上の炭素原子を有する基が好ま

しくは、感光性ハロゲン化銀及び／または必要に応じて用いられる有機銀塩の還元反応に対応し、その反応の関数として拡散性の色素を形成または放出できるものであればよく、その反応形態に応じて、ネガ型の色素供与物質とポジ型の色素供与物質に分類できる。

ネガ型色素供与物質としては、例えば、米国特許4,463,079号、同4,439,513号、特開昭59-60434号、同59-65839号、同59-71046号、同59-87450号、同59-88730号、同59-123837号、同59-124329号、同59-165054号、同59-164055号等の明細書に記載されている還元性色素放出化合物が挙げられる。

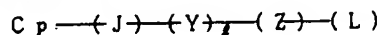
別のネガ型色素供与物質としては、例えば、米国特許4,474,867号、特開昭59-12431号、同59-48765号、同59-174834号、同59-776642号、同59-159159号、同59-231040号等の明細書に記載されているカップリング色素放出型化合物が挙げられる。

カップリング色素形成型化合物のさらに別のネ

しく、更にポリマー鎖である基がより好ましい。

このポリマー鎖である基を有するカップリング色素形成型化合物としては、一般式（ロ）で表される単量体から誘導される繰返し単位を有するポリマー鎖を上記の基として有するものが好ましい。

一般式（ロ）



式中、Cp、Jは一般式（イ）で定義されたものと同義であり、Yはアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表し、 $l$ は0または1を表し、Zは2価の有機基を表し、Lはエチレン性不飽和基またはエチレン性不飽和基を有する基を表す。

一般式（イ）及び（ロ）で表されるカップリング色素形成化合物の具体例としては、特開昭59-124339号、同59-181345号、同60-2950号、同61-57943号、同61-59336号等の各公報、米国特許4,631,251号、同4,650,748号、同4,656,124号の

各明細書等に記載されたものがあり、とくに米国特許第4,656,124号、米国特許第4,631,251号、同4,650,748号各明細書に記載されたポリマー型色素供与物質が好ましい。

ボジ型の色素供与物質としては、例えば、特開昭59-55430号、同59-165054号、同59-154445号、同59-766954号、同59-116655号、同59-124327号、同59-152440号等の公報に記載の化合物などがある。

これらの色素供与物質は単独で用いてもよいし、2種以上用いても良い。その使用量は限定的でなく、色素供与物質の種類、単用かまたは2種以上の併用使用か、あるいは本発明の感光材料の写真構成層が単層かまたは2以上の重層か等に応じて決定すればよいが、例えばその使用量は1㎡当たり0.005～50g、好ましくは0.1g～10gで用いることができる。

本発明に用いる色素供与物質を熱現像感光材料の写真構成層に含有せしめる方法は任意であり、例えば低沸点溶媒（メタノール、エタノール、酢

酸エチル等）及び／または高沸点溶媒（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート等）に溶解した後、乳化分散するか、あるいはアルカリ水溶液（例えば、水酸化ナトリウム10%水溶液等）に溶解した後、酸（例えば、クエン酸または硝酸等）にて中和して用いるか、あるいは適当なポリマーの水溶液（例えば、ゼラチン、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン等）に固体分散した後、使用することができる。

次に本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀について述べる。使用できるハロゲン化銀は任意であり、例えば塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀等が挙げられる。該感光性ハロゲン化銀は、写真技術分野で一般的に用いられる任意の方法で調製することができる。

更に、粒子のハロゲン組成が、表面と内部で異なった多層構造から成る粒子を含有する乳剤を用いることができる。例えばコア／シェル型ハロゲン化銀粒子であってハロゲン組成がステップ状に

変化したもの、或いは連続的に変化した粒子を有するハロゲン化銀乳剤を用いることができる。

また、感光性ハロゲン化銀の形状は、立方体、球形、8面体、12面体、14面体等の明確に晶癖を有するものでも、そうでないものでも用いることができる。この種のハロゲン化銀としては、特開昭60-215948号に記載されているものがある。

また、例えば特開昭58-111933号、同58-111934号、同58-108526号、リサーチ・ディスクロージャー22534号等に記載されているような、2つの平行する結晶面を有し、かつ、これらの結晶面は各々この粒子の他の単結晶よりも面積が大きい粒子であって、そのアスペクト比すなわち粒子の直径対厚みの比が5：1以上の平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤を用いることもできる。

更に、本発明には表面が予めカブラされていない内部潜像型ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤を用いることができる。表面が予めカブラされていない内部潜像型ハロゲン化銀につい

ては、例えば米国特許第2,592,250号、同3,206,313号、同3,317,322号、同3,511,622号、同3,447,927号、同3,761,266号、同3,703,584号、同3,736,140号等の各明細書に記載されている。表面が予めカブラされていない内部潜像型ハロゲン化銀粒子とは、上記各明細書に記載の如く、ハロゲン化銀粒子の表面の感度よりも粒子内部の感度の方が高いハロゲン化銀粒子である。また、米国特許第3,271,157号、同第3,447,927号及び同第3,531,291号に記載されている多価金属イオンを内蔵しているハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤、または米国特許第3,761,276号に記載されているドーブ剤を含有するハロゲン化銀粒子の粒子表面を弱く化学増感したハロゲン化銀乳剤、または特開昭50-8524号及び同50-38525号等の公報に記載されている積層構造を有する粒子からなるハロゲン化銀乳剤、その他特開昭52-156614及び特開昭55-127549号に記載されているハロゲン化銀乳剤などを用いることができる。

上記感光性乳剤中のハロゲン化銀は、粗粒子で



あっても微粒子であってもよいが、好ましい粒子サイズは、その径が約  $0.005\mu\text{m}$  ～ 約  $1.5\mu\text{m}$  であり、さらに好ましくは約  $0.01\mu\text{m}$  ～  $0.5\mu\text{m}$  である。

本発明において、他の感光性ハロゲン化銀の調製法として、感光性銀塩形成成分を後述する有機銀塩と共存させ、有機銀塩の一部に感光性ハロゲン化銀を形成させることもできる。

これら感光性ハロゲン化銀および感光性銀塩形成成分は、種々の様態で組合せて使用でき、使用量は、一層あたり支持体  $1\text{m}^2$  に対して、 $0.001\text{g}$  ～  $50\text{g}$  であることが好ましく、より好ましくは、 $0.1 \sim 10\text{g}$  である。

該感光性ハロゲン化銀乳剤は、写真技術分野の任意の方法で化学的に増感してもよい。

また、用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は、公知の分光増感色素により、青、緑、赤、近赤外光へ感度を付与させるために分光増感を行うことができる。

用いることができる代表的な分光増感色素とし

国特許3,330,633号、同第3,794,496号、同第4,105,451号等の各明細書中に記載されているような長鎖の脂肪族カルボン酸の銀塩やヘテロ環を有するカルボン酸の銀塩、例えばベヘン酸銀、 $\alpha$ -(1-フェニルテトラゾールチオ)酢酸銀などや、特公昭44-26582号、同45-12700号、同45-18416号、同45-22185号、特開昭52-137321号、同58-118638号、同58-118639号、米国特許第4,123,274号の各公報に記載されているイミノ基の銀塩がある。

以上の有機銀塩のうちでもイミノ基の銀塩が好ましく、特にベンゾトリアゾール誘導体の銀塩、より好ましくは5-メチルベンゾトリアゾール及びその誘導体、スルホベンゾトリアゾール及びその誘導体、N-アルキルスルファモイルベンゾトリアゾール及びその誘導体が好ましい。

本発明に用いられる有機銀塩は、単独でも或いは2種以上併用して用いてもよい。また、適当なバインダー中で銀塩を調製し、単離せずにそのまま使用してもよいし、単離したものを適当な手段によりバインダー中に分散して使用に供してもよ

くは、例えば、シアニン、メロシアニン、コンプレックス（つまり3核または4核の）シアニン、ホロボラーシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール等が挙げられる。

これら増感色素の好ましい添加量は、感光性ハロゲン化銀またはハロゲン化銀形成成分1モル当たり  $1 \times 10^{-4}$  モル ～ 1モルである。更に好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$  モルである。

増感色素はハロゲン化銀乳剤の調製のどの過程において添加してもよい。即ち、ハロゲン化銀粒子形成時、可溶性塩類の除去時、化学増感開始前、化学増感時、あるいは化学増感終了後等のいずれの時期でもよい。

本発明の熱現像感光材料においては、必要に応じて感度の上昇や現像性の向上を目的として各種の有機銀塩を用いることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料に用いることができる有機銀塩としては、特開昭53-4921号、同49-5262号、同52-141222号、同53-36224号及び同53-37626号、及び同53-37610号等の各公報ならびに米

国特許第3,330,633号、同第3,794,496号、同第4,105,451号等の各明細書中に記載されているような長鎖の脂肪族カルボン酸の銀塩やヘテロ環を有するカルボン酸の銀塩、例えばベヘン酸銀、 $\alpha$ -(1-フェニルテトラゾールチオ)酢酸銀などや、特公昭44-26582号、同45-12700号、同45-18416号、同45-22185号、特開昭52-137321号、同58-118638号、同58-118639号、米国特許第4,123,274号の各公報に記載されているイミノ基の銀塩がある。

有機銀塩の使用量は、通常感光性ハロゲン化銀1モル当たり  $0.01$  モル ～  $500$  モルが好ましく、より好ましくは  $0.1 \sim 100$  モルである。更に好ましくは  $0.3 \sim 30$  モルである。

本発明においては各種の還元剤（本明細書中還元剤ブレイカーサも還元剤に包含されるものとする）を用いることができるが、これは、熱現像感光材料の分野で通常用いられるものを使用することができる。

用いることができる還元剤としては、例えば米国特許第3,531,286号、同第3,761,270号、同第3,764,328号各明細書、またRD（リサーチディスクロージャー）No.12146、同No.15108、同No.15127及び特開昭56-27132号公報、米国特許第3,342,599号、同第3,719,492号各明細書、特開昭53-135628号、同57-79035号等の各公報に記載のp-

フェニレンジアミン系及びp-アミノフェノール系現像主薬、フォスフォロアミドフェノール系、スルホンアミドアニリン系現像主薬、またヒドラゾン系発色現像主薬及びそれらのプレカーサや、或いはフェノール類、スルホンアミドフェノール類、またはポリヒドロキシベンゼン類、ナフトール類、ヒドロキシビナフチル類及びメチレンビスナフトール類、メチレンビスフェノール類、アスコルビン酸、3-ピラゾリドン類、ピラズロン類を用いることができる。

また色素供与物質が還元剤を兼ねてもよい。

特に好ましい還元剤として、特開昭56-146133号及び特開昭62-727141号に記載のN-(p-N, N-ジアルキル)フェニルスルファミン酸塩が挙げられる。

還元剤は2種以上同時に用いてもよい。

本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤の使用量は、使用される感光性ハロゲン化銀の種類、有機酸銀塩の種類及びその他の添加剤の種類などに依存し必ずしも一定ではないが、通常好ましく

2g~20gである。

また、バインダーは、色素供与物質1gに対して0.1~10g用いることが好ましく、より好ましくは0.2~5gである。

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に写真構成層を形成して得ることができ、ここで用いることができる支持体としては、例えばポリエチレンフィルム、セルロースアセテートフィルム及び、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塩化ビニル等の合成プラスチックフィルム、写真用原紙、印刷用紙、バライタ紙及びレジソコート紙等の紙支持体、さらに、これらの支持体の上に電子線硬化性樹脂組成物を塗布、硬化させた支持体等が挙げられる。

本発明の熱現像感光材料には、上記各成分以外に必要に応じ各種添加剤、例えば現像促進剤、カブリ防止剤、塩基プレカーサ等を含有することができる。

現像促進剤としては、特開昭59-177550号、同59-111636号、同59-124333号公報に記載の化合

は感光性ハロゲン化銀1モルに対して0.01~1500モルの範囲であり、更に好ましくは0.1~200モルである。

本発明の熱現像感光材料に用いることができるバインダーとしては、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体、セルロース誘導体、タンパク質、デンプン、アラビアゴム等の合成或いは天然の高分子物質などがあり、これらは単独で、あるいは2以上を組合せて用いることができる。特に、ゼラチンまたはその誘導体とポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の親水性ポリマーとを併用することが好ましく、より好ましくは特開昭59-229556号公報に記載のゼラチンと、ポリビニルピロリドンとの混合バインダーを用いることである。

バインダーの好ましい使用量は、通常支持体1㎡当たり0.05g~50gであり、更に好ましくは0.

物、また特開昭61-159642号公報や、特願昭62-203908号に記載の現像促進剤放出化合物、あるいは、特願昭63-104645号に記載の電気陰性度が4以上の金属イオンも用いることができる。

カブリ防止剤としては、例えば米国特許第3,645,739号明細書に記載されている高級脂肪酸、特公昭47-11113号公報に記載の第2水銀塩、特開昭51-47419号公報に記載のN-ハロゲン化合物、米国特許第3,700,457号明細書、特開昭51-50725号公報に記載のメルカプト化合物放出性化合物、同49-125016号公報に記載のアリールスルホン酸、同51-47419号公報に記載のカルボン酸リチウム塩、英国特許第1,455,271号明細書、特開昭50-101,019号公報に記載の酸化剤、同53-19825号公報に記載のスルフィン酸類あるいはチオスルホン酸類、同51-3223号に記載の2-チオウラシル類、同51-26019号に記載のイオウ単体、同51-42529号、同51-81124号、同55-93149号公報に記載のジスルフィドおよびポリスルフィド化合物、同51-57435号に記載のロジンあるいはジテルペン類、同51-104

338 号公報に記載のフリーのカルボキシル基またはスルホン酸基を有したポリマー酸、米国特許第4,138,265 号明細書に記載のチアゾリンチオン、特開昭54-51821号公報、米国特許第4,137,079 号明細書に記載の1, 2, 4-トリアゾールあるいは5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、特開昭55-140883 号に記載のチオスルフィン酸エステル類、同55-142331 号公報に記載の1, 2, 3, 4-チアトリアゾール類、同59-46641号、同59-57233号、同59-57234号公報に記載のジハロゲン化合物あるいはトリハロゲン化合物、さらに同59-111636 号公報に記載のチオール化合物、同60-198540 号公報に記載のヒドロキノン誘導体、同60-227255 号公報に記載のヒドロキノン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との併用などが挙げられる。

更に別の特に好ましいカブリ防止剤としては、特開昭62-78554号に記載されている親水性基を有する抑制剤、特開昭62-121452 号に記載されているポリマー抑制剤、特開昭62-123456 号に記載の

バラスト基を有する抑制剤が挙げられる。

また、特開昭62-320599 号に記載の無呈色カラーも、好ましく用いられる。

塩基ブレイカーサとしては加熱により脱炭酸して塩基性物質を放出する化合物(例えばグアニジニウムトリクロロアセテート)、分子内吸核置換反応等の反応により分解してアミン類を放出する化合物等が挙げられ、例えば特開昭56-130745 号、同56-132332 号公報、英国特許2,079,480 号、米国特許第4,060,420 号明細書、特開昭59-157637 号、同59-166943 号、同59-180537 号、同59-174830 号、同59-195237 号、同62-108249 号、同62-174745 号公報等に記載されている塩基放出剤などを挙げることができる。

その他にも必要に応じて熱現像感光材料に用いられる各種の添加剤、例えばハレーション防止剤、螢光増白剤、硬膜剤、帯電防止剤、延展剤、マット剤、界面活性剤、退色防止剤等を含有することができ、これらについては、具体的にはR D (リサーチ・ディスクロージャー)誌Vol.170、

1978年6月№17029号、特開昭62-135825号公報等に記載されている。

これらの各種の添加剤は感光性層に添加するだけでなく、中間層、保護層或いはバックング層等の非感光性層に添加してもよい。

本発明の熱現像感光材料は、(a)感光性ハロゲン化銀、(b)還元剤、(c)バインダーを含有する。更に必要に応じて(d)色素供与物質、(e)有機銀を含有することが好ましい。これらは基本的には1つの熱現像感光性層に含有されてよいが、必ずしも単一の写真構成層中に含有させる必要はなく、例えば、熱現像感光性層を2層に分け、前記(a), (b), (c), (e)の成分を一方の熱現像感光性層に含有させ、この感光性層に隣接する他方の層に色素供与物質(d)を含有せしめる等の構成でもよく、相互に反応可能な状態であれば2以上の構成層にわけて含有せしめてもよい。

また、熱現像感光性層を低感度層と高感度層、高濃度層と低濃度層の2層またはそれ以上に分割して設けてもよい。

本発明の熱現像感光材料は、1または2以上の熱現像感光性層を有する。フルカラー感光材料とする場合には、一般に感色性の異なる3つの熱現像感光性層を備え、各感光層では、熱現像によってそれぞれ色相の異なる色素が形成または放出される。

通常、青感光性層ではイエロー色素、緑感色性層ではマゼンタ色素、赤感光性層ではシアン色素が組合わされるが、これに限らない。また、近赤外感光性層を組み合わせることも可能である。

各層の構成は目的に応じて任意に選択でき、例えば支持体上に順次、赤感光性層、緑感光性層、青感光性層とする構成、逆に支持体上に順次、青感光性層、緑感光性層、赤感光性層とする構成、或いは支持体上に順次、緑感光性層、赤感光性層、青感光性層とする構成等がある。

本発明の熱現像感光材料には、前記熱現像感光性層の他に、下塗り層、中間層、保護層、フィルター層、バックング層、剥離層等の非感光性層を任意に設けることができる。前記熱現像感光性層

及びこれらの非感光性層を支持体上に塗布するには、一般のハロゲン化銀感光材料を塗布調製するのに用いられるものと同様の方法が適用できる。

本発明の熱現像感光材料は、適宜の光源により露光できるが、例えば露光光源としては、タングステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀灯、陰極線管フライングスポット、発光ダイオード、レーザー（例えばガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなど）、CRT光源、及びFOT等、種々のものを単独で或いは複数組み合わせ用いることができる。半導体レーザーと第2高調波発生素子(SHG素子)などを用いることもできる。そのほか、電子線、X線、 $\gamma$ 線、 $\alpha$ 線などによって励起された蛍光体から放出する光によって露光されてもよい。露光時間は通常カメラで用いられる1/1000秒から1秒の露光時間はもちろん、1/1000秒より短い露光、例えばキセノン閃光燈や陰極線管を用いた1/10<sup>-1</sup>秒の露光を用いることもできる。必要に応じて色フィルターで露光に用いる光の分光組成を

を用いることができる。

加熱手段は、通常の熱現像感光材料に適用し得る方法がすべて利用でき、例えば、加熱されたブロックないしプレートに接触させたり、熱ローラーや熱ドラムに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させたり、あるいは高周波加熱を用いたり、更には本発明の感光材料の裏面もしくは熱転写用受像部材の裏面にカーボンブラック等の導電性物質を含有する導電性層を設け、通電によって生ずるジュール熱を利用することもできる。加熱パターンは特に制限されることはなく、あらかじめ予熱（プレヒート）した後、再度加熱する方法をはじめ、高温で短時間、あるいは低温で長時間加熱するのでも、温度を連続的に上昇、連続的に下降させたりあるいはそれらを繰り返すのでもよく、更には不連続加熱も可能であるが、簡便なパターンが好ましい。また露光と加熱が同時に進行する方式であってもよい。

本発明を転写方式の熱現像感光材料とする場合、上述の如く受像部材を用いる。その場合受像部材

調節することができる。本発明の感光材料はレーザー等を用いたスキャナー露光に用いることができる。

本発明の熱現像感光材料は像様露光後通常好ましくは80℃～200℃、更に好ましくは100℃～170℃の温度範囲で、好ましくは1秒間～180秒間、更に好ましくは1.5秒間～120秒間加熱するだけで現像することができる。拡散性色素の受像層への転写は、熱現像時に受像部材を感光材料の感光面と受像層を密着させることにより熱現像と同時に進めてもよく、また、熱現像後に受像部材と密着したり、また、水を供給した後に密着しさらに必要なら加熱したりすることによって転写してもよい。また、露光前に70℃～180℃の温度範囲で予備加熱を施してもよい。また、特開昭60-143338号、同61-162041号公報に記載されているように相互の密着性を高めるため、感光材料及び受像部材を熱現像転写の直前に80℃～250℃の温度でそれぞれ予備加熱してもよい。

本発明の熱現像感光材料には、種々の加熱手段

に有効に用いられる受像層としては、熱現像により放出乃至形成された熱現像感光性層中の色素を受容する機能を有するものであればよく、例えば、3級アミンまたは4級アンモニウム塩を含むポリマーで、米国特許第3,709,690号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。典型的な拡散転写用の受像層としては、アンモニウム塩、3級アミン等を含むポリマーをゼラチンやポリビニルアルコール等と混合して支持体上に塗布することにより得られるものがある。別の有用な色素受容物質として、特開昭57-207250号公報等に記載されたガラス転移温度が40℃以上、250℃以下の耐熱性有機高分子物質で形成されるものが挙げられる。

これらポリマーは受像層として支持体上に担持されていてもよく、またこれ自身を支持体として用いてもよい。

ポリマーとしては、「ポリマーハンドブック、セカンドエディション」(ジョイ・ブランドラップ、イー・エイチ・インマーガット編)ジョン

ウィリー アンド サンズ出版 { Polymer Handbook 2nd ed. ( J.Brandrup, E.H.Immergut編) John Wiley & Sons } に記載されているガラス転移温度40℃以上の合成ポリマーも有用である。一般的には前記高分子物質の分子量としては2000~20000が有用である。これらの高分子物質は、単独でも2種以上をブレンドして用いてもよく、また2種以上を組み合わせて共重合体として用いてもよい。

特に好ましい受像層としては、特開昭59-223425号公報に記載のポリ塩化ビニルより成る層及び特開昭60-19138公報に記載のポリカーボネートと可塑剤より成る層が挙げられる。

これらのポリマーを使用して支持体兼用受像層(受像部材)として用いることもでき、その時には支持体は単一の層から形成されていてもよいし、また多数の層により形成されていてもよい。

受像部材用支持体としては、透明支持体、不透明支持体等何を使用してもよいが、例えば、ポリエチレンテフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリ

プロピレン等のフィルム、及びこれらの支持体中に酸素チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク等の顔料を含有させた支持体、バライタ紙、紙の上に顔料を含んだ熱可塑性樹脂をラミネートしたレジンコート紙、布類、ガラス類、アルミニウム等の金属等、また、これら支持体の上に顔料を含んだ電子線硬化性樹脂組成物を塗布、硬化させた支持体、及びこれらの支持体の上に顔料を含んだ塗布層を設けた支持体等が挙げられる。更に特開昭62-283333号に記載されたキャストコート紙等の各種コート紙も支持体として有用である。

また、紙の上に顔料を含んだ電子線硬化性樹脂組成物を塗布、硬化させた支持体、または紙の上に顔料塗布層を有し、顔料塗布層上に電子線硬化性樹脂組成物を塗布し硬化させた支持体は、それ自身で樹脂層が受像層として使用できるので、受像部材としてそのまま使用できる。

受像部材には、適宜の添加剤例えば公知の各種添加剤を添加することができる。そのような添加剤の例としては、例えば、紫外線吸収剤、画像安

定剤、現像促進剤、カブリ防止剤、pH調整剤(各種酸及び酸ブレイカー、あるいは、塩基及び塩基ブレイカー等)及び熱溶剤を挙げることができる。

紫外線吸収剤の例としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物及びベンゾフェノン系化合物が代表的例として挙げられる。画像安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系、ジアルコキシベンゼン系、クロマシン系、インダン系、チオエーテル系、ハイドロキノン系、クロル置換s-トリアジン系化合物等を挙げることができる。現像促進剤及びカブリ防止剤としては、熱現像感光材料に添加される化合物から適宜選択して用いることができる。

本発明の熱現像感光材料は、RD(リサーチ・ディスクロージャー誌)15108号、特開昭57-198458号、同57-207250号、同61-80148号公報に記載されているような、感光層と受像層が同一支持体上に設けられたいわゆるモノシート型熱現像感光材料であることができる。

本発明の熱現像感光材料、及び必要に応じて用いる受像部材には保護層を設けることが好ましい。

保護層には、写真分野で使用される各種の添加剤を用いることができる。該添加剤としては、各種マット剤、コロイダルシリカ、スベリ剤、有機フルオロ化合物(特に、フッ素系界面活性剤)、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ハイドロキノン誘導体、界面活性剤(高分子界面活性剤を含む)、硬膜剤(高分子硬膜剤を含む)、有機銀塩粒子、非感光性ハロゲン化銀粒子、カブリ防止剤、現像促進剤等が挙げられる。

これらの添加剤については、RD(リサーチ・ディスクロージャー誌)Vol.170,1978年6月No17029号、特開昭62-135825号に記載されている。

以下余白

## 〔実施例〕

以下本発明の実施例について説明する。但し当然のことではあるが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

## 実施例 - 1

## (感光性ハロゲン化銀乳剤の調製)

50℃において、オseinゼラチン水溶液中に、沃化カリウムと臭化カリウムの水溶液④液と硝酸銀の水溶液⑤とを、同時に、pAg及びpHを一定に保ちつつ添加し、更に④液と⑤液の添加速度を制御することで作製したハロゲン化銀乳剤を、化学増感及び色素増感して、表-1に示す赤感性、緑感性、及び青感性の各感光性ハロゲン化銀乳剤を調製した。

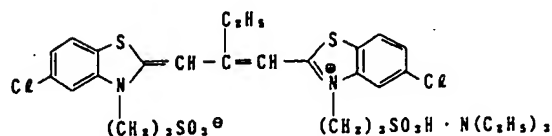
以下余白

表 - 1

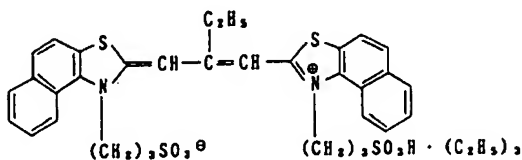
感光性ハロゲン化銀乳剤

感 光 性	赤感性乳剤	緑感性乳剤	青感性乳剤
ハロゲン組成 (ハロゲン比はモル%)	AgBr <sub>90</sub> I <sub>10</sub>	AgBr <sub>90</sub> I <sub>10</sub>	AgBr <sub>90</sub> I <sub>10</sub>
平均粒径 ( $\bar{r}$ ) ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.21	0.19
粒径分布 (%) ( $\bar{r}/\sigma$ ) $\times 100$	12	17	10
晶 癖	(100)を主とする	(111)を主とする	(100)を主とする
化 学 増 感	硫黄増感	硫黄増感	金+硫黄増感
増 感 色 素	(a) (b)	(c)	(d)
増感色素添加量 (ハロゲン化銀 1モル当たり)	(a) 0.5g (b) 0.1g	0.6g	0.5g

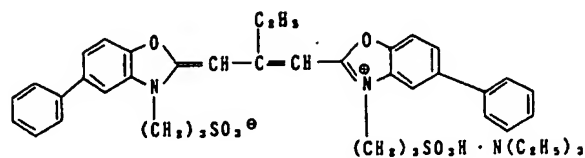
増感色素 (a)



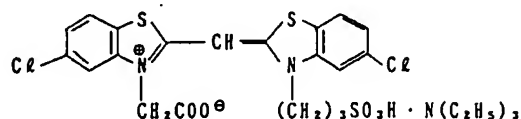
増感色素 (b)



増感色素 (c)



増感色素 (d)



## (熱現像感光材料の作製)

厚さ 180  $\mu\text{m}$  の透明な写真用ポリエチレンテレフタレート支持体上の両面に、各々、第1下引き層としてラテックス下引き、及び第2下引き層としてゼラチン下引きを施し、その上に表-2に示す内容の感光層を塗布して、熱現像感光材料試料 Na1 ~ Na29 を作製した。(表-2において、各々の添加剤の量は、熱現像感光材料 1 ml 当たりの量を表し、感光性ハロゲン化銀及び5-メチルベンゾトリアゾール銀は、それぞれ銀に換算して表した。)

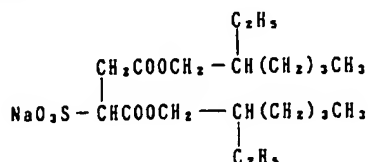
更に、表-3には、感光性層及び非感光性層に添加した HBS 及び/またはポリマーラテックスの化合物の種類と、熱溶剤の含有量に対する含有比率を示した。

第7層	保護層	ゼラチン 0.8g, シリカ粉 0.2g, 熱溶剤 1.0g, 紫外線吸収剤(UV-1) 0.2g, 還元剤 0.12g, ポリビニルピロリドン(K-90) 0.1g, ST-1 0.2g
第6層	青感層	ベンゾトリアゾール銀 0.61g, 還元剤 0.76g, 高分子色素供与物質(2) 1.0g, 青感性ハロゲン化銀乳剤 0.32g, ゼラチン 2.0g, ポリビニルピロリドン(K-90) 0.29g, 熱溶剤 3.0g, ベンゾトリアゾール 0.02g, 臭化カリウム 0.009g, 塩化ナトリウム 0.002g, ST-1 0.05g, ST-2 0.0015g
第5層	第2中間層	ゼラチン 1.5g, ポリビニルピロリドン(K-90) 0.2g, フィルター色素(F-1) 0.40g, 還元剤 0.4g, 油性蛍光増白剤 0.1g, 熱溶剤 1.5g, ST-1 0.1g
第4層	緑感層	ベンゾトリアゾール銀 0.29g, 還元剤 0.37g, 高分子色素供与物質(1) 0.58g, イラジエーション防止染料-1 0.05g, 緑感性ハロゲン化銀乳剤 0.27g, ゼラチン 2.0g, ポリビニルピロリドン(K-90) 0.2g, 熱溶剤 3.0g, ベンゾトリアゾール 0.02g, 臭化カリウム 0.009g, 塩化ナトリウム 0.002g, ST-1 0.05g, ST-2 0.0003g
第3層	第1中間層	ゼラチン 1.5g, 還元剤 0.41g, 紫外線吸収剤(UV-1) 0.2g, ポリビニルピロリドン(K-90) 0.15g, ST-1 0.1g, 熱溶剤 1.5g
第2層	赤感層	ベンゾトリアゾール銀 0.72g, 還元剤 0.60g, 高分子色素供与物質(3) 1.0g, 赤感性ハロゲン化銀乳剤 0.36g, ゼラチン 2.0g, イラジエーション防止染料-2 0.05g, ポリビニルピロリドン(K-90) 0.21g, 熱溶剤 3.0g, ベンゾトリアゾール 0.02g, 臭化カリウム 0.009g, 塩化ナトリウム 0.002g, ST-1 0.05g, ST-2 0.0028g
第1層	ゼラチン層	ゼラチン 1.2g, 熱溶剤 1.0g, 還元剤 0.4g
支持体		ラテックス下塗り層を施した厚さ 180 $\mu$ mの透明ポリエチレンテレフタレートフィルム
バック層-1		ゼラチン 5.0g, 黒色コロイド銀 0.4g
バック層-2		ゼラチン 1.0g, シリカ粉 0.3g

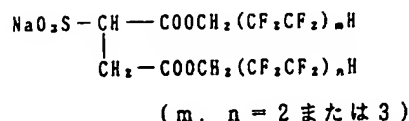
① パッキング層-1、2及び層-1～層-7に、それぞれ硬膜剤-1を、各々ゼラチン1g当たり0.05gの割合で添加し、更に、界面活性剤-1及び界面活性剤-2を添加した。

② その他表-1に記載の化合物については、次頁以降に示す。

## 界面活性剤-1



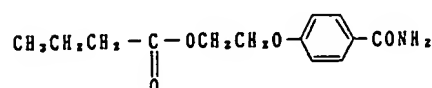
## 界面活性剂-2



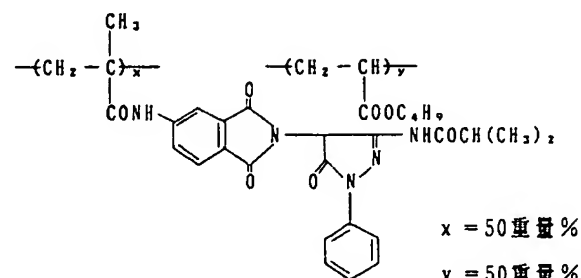
## 硬膜剂-1

テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン  
とタウリンカリウム塩との反応物(反応比1:  
0.75(モル比))

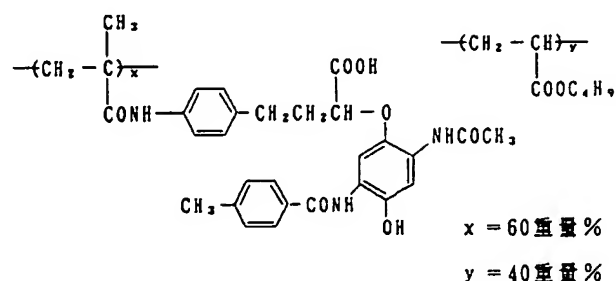
### 熱溶劑



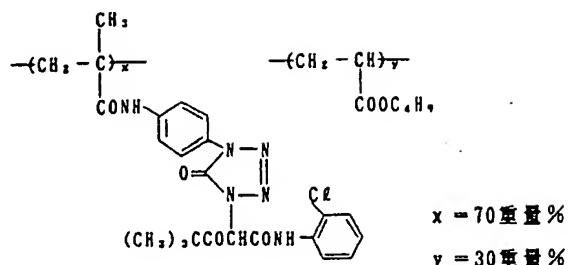
高分子色素供与物質 (1)



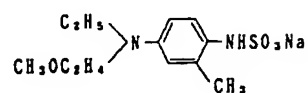
高分子色素供与物質 (2)



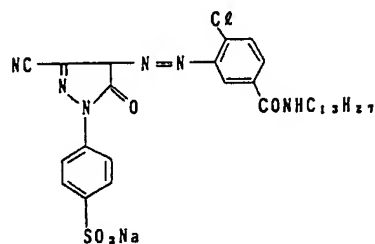
## 高分子色素供与物質 (3)



## 還元剤



## F-1

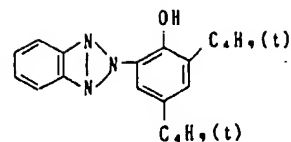


得られた各試料を、塗布後、25℃にて5日間保存した後、38℃にて3日間加温処理を施し、所望の硬膜レベルに達せしめた。

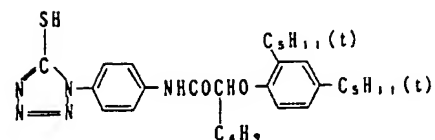
一方、100 g/mlのバライタ紙上の片面(バライタ層を塗布した側)に、下記の化合物を含有するポリ塩化ビニル層を受像層として設けて、受像部材とした。

ポリ塩化ビニル (平均重合度約900)	12 g
画像安定剤-1	0.8 g
画像安定剤-2	0.2 g
画像安定剤-3	0.2 g
画像安定剤-4	0.3 g
画像安定剤-5	0.1 g
画像安定剤-6	0.2 g
現像促進剤-1	0.3 g
DOP	1.0 g
トリクレジルホスフェート	0.5 g

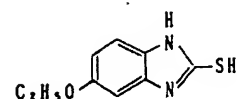
## UV-1



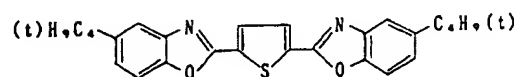
## ST-1



## ST-2

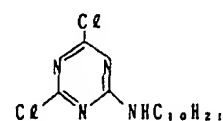


## 油溶性蛍光増白剤

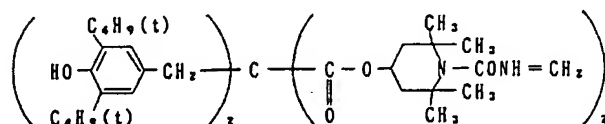


(UVITEX OB、チバガイギー株式会社製)

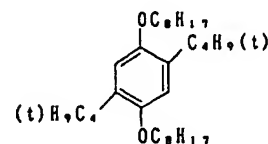
## 画像安定剤-1



## 画像安定剤-2



## 画像安定剤-3



## 画像安定剤-4

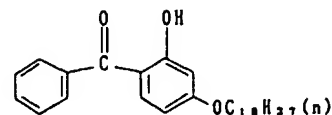






表 - 3

試料 No. (本発明・ 比較の別)	全層に添加した化合物No	熱溶剤の含有量に対する 高沸点溶媒及び/または ポリマーラテックスの含 有比率 (全層同比率)	イエロー		マゼンタ		シアン		皮膜の脆弱性の評価	
			Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	25℃, 20% 条件下	25℃, 60% 条件下
1 (比較例)	無添加	—	0.14	1.63	0.09	1.87	0.04	1.96	×	×
2 (比較例)	HBS-d-2	20 %	0.14	1.67	0.10	1.89	0.04	1.98	×	△
3 (比較例)	ポリマーラテックス PL-3	20 %	0.13	1.65	0.09	1.92	0.04	1.99	×	△
4 (本発明)	HBS-a-3	40 %	0.14	1.77	0.09	2.05	0.04	2.11	○	○
5 (本発明)	HBS-a-3	100 %	0.15	1.81	0.10	2.06	0.04	2.12	○	○
6 (本発明)	HBS-a-13	40 %	0.13	1.80	0.09	2.07	0.03	2.12	○	○
7 (本発明)	HBS-a-13	100 %	0.14	1.80	0.09	2.07	0.04	2.14	○	○
8 (本発明)	HBS-b-5	40 %	0.14	1.81	0.09	2.07	0.04	2.11	○	○
9 (本発明)	HBS-b-5	100 %	0.14	1.82	0.09	2.06	0.04	2.13	○	○
10 (本発明)	HBS-c-2	40 %	0.14	1.80	0.09	2.06	0.03	2.12	○	○
11 (本発明)	HBS-c-2	100 %	0.15	1.82	0.10	2.07	0.04	2.14	○	○
12 (本発明)	HBS-d-2	40 %	0.13	1.79	0.09	2.06	0.04	2.13	○	○
13 (本発明)	HBS-d-2	70 %	0.13	1.81	0.09	2.07	0.04	2.13	○	○
14 (本発明)	HBS-d-2	100 %	0.14	1.82	0.10	2.07	0.05	2.14	○	○
15 (本発明)	HBS-d-2	150 %	0.14	1.82	0.10	2.07	0.05	2.14	○	○
16 (本発明)	HBS-e-3	40 %	0.13	1.81	0.09	2.06	0.04	2.12	○	○

表 - 3 (つづき)

試料 No. (本発明・ 比較の別)	全層に添加した化合物No	熱溶剤の含有量に対する 高沸点溶媒及び/または ポリマーラテックスの含 有比率 (全層同比率)	イエロー		マゼンタ		シアン		皮膜の脆弱性の評価	
			Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	25℃, 20% 条件下	25℃, 60% 条件下
17 (本発明)	HBS-e-3	100 %	0.14	1.82	0.09	2.07	0.04	2.14	○	○
18 (本発明)	ポリマーラテックス PL-3	40 %	0.13	1.81	0.08	2.04	0.03	2.12	○	○
19 (本発明)	ポリマーラテックス PL-3	100 %	0.14	1.82	0.09	2.05	0.04	2.13	○	○
20 (本発明)	ポリマーラテックス PL-11	40 %	0.14	1.82	0.09	2.05	0.04	2.11	○	○
21 (本発明)	ポリマーラテックス PL-11	100 %	0.14	1.82	0.09	2.05	0.04	2.12	○	○
22 (本発明)	ポリマーラテックス PL-19	40 %	0.14	1.81	0.09	2.03	0.04	2.11	○	○
23 (本発明)	ポリマーラテックス PL-19	100 %	0.14	1.83	0.10	2.04	0.04	2.13	○	○
24 (本発明)	HBS-a-6/ポリマーラテックス PL-3	20%/20%	0.13	1.86	0.08	2.09	0.03	2.13	○	○
25 (本発明)	HBS-a-6/ポリマーラテックス PL-3	50%/50%	0.14	1.88	0.09	2.09	0.04	2.18	○	○
26 (本発明)	HBS-a-13/ポリマーラテックス PL-11	20%/20%	0.13	1.88	0.09	2.11	0.04	2.19	○	○
27 (本発明)	HBS-a-13/ポリマーラテックス PL-11	50%/50%	0.14	1.89	0.09	2.12	0.04	2.21	○	○
28 (本発明)	HBS-d-2/ポリマーラテックス PL-3	20%/20%	0.14	1.89	0.09	2.12	0.04	2.22	○	○
29 (本発明)	HBS-d-2/ポリマーラテックス PL-3	50%/50%	0.14	1.91	0.09	2.13	0.04	2.22	○	○

表-3に示す結果から、比較例の試料№1～№3に対して、本発明の試料である感光層側の全層に熱溶剤に対し30重量%以上HBS及び／またはポリマーラテックスを添加した熱現像感光材料の試料№4～№24では、本発明の改良効果、即ち、相対湿度20%の環境下でも感光層皮膜の脆弱性が改良され、更に最高濃度が改良されるという優れた特性が得られることがわかる。

#### 実施例-2

実施例-1で用いた熱溶剤を、添加量は同じで、表-3に示す熱溶剤に替え、更にHBS及び／またはポリマーラテックス化合物の種類と添加量を表-3に示すように変えて、熱現像感光材料の試料№2-1～№2-29を作製した。

得られた試料について、実施例-1と同様に評価した。表-4に結果を示す。

表-4

試料 № (本発明・ 比較の別)	熱溶剤 化合物 №	全層に添加したHBS 及び／またはポリマー ラテックス化合物№	熱溶剤の含有量に対す るHBS及び／または ポリマーラテックスの 含有比率(全層同比率)	イエロー		マゼンタ		シアン		皮膜の脆弱性の評価	
				Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	25℃, 20% 条件下	25℃, 60% 条件下
2-1 (比較例)	SOL-9	無添加	—	0.15	1.61	0.11	1.80	0.05	1.90	×	×
2-2 (比較例)	SOL-28	無添加	—	0.16	1.63	0.11	1.83	0.05	1.91	×	×
2-3 (比較例)	SOL-9	HBS-13	20 %	0.15	1.62	0.12	1.84	0.06	1.93	×	△
2-4 (比較例)	SOL-9	ポリマーラテックス PL-13	20 %	0.15	1.63	0.13	1.85	0.06	1.96	×	△
2-5 (比較例)	SOL-28	HBS-13	20 %	0.16	1.64	0.12	1.84	0.06	1.94	×	△
2-6 (比較例)	SOL-28	ポリマーラテックス PL-13	20 %	0.15	1.63	0.11	1.85	0.05	1.95	×	△
2-7 (本発明)	SOL-9	HBS-13	70 %	0.15	1.78	0.11	1.99	0.05	2.10	○	○
2-8 (本発明)	SOL-17	HBS-13	70 %	0.14	1.81	0.10	2.01	0.04	2.11	○	○
2-9 (本発明)	SOL-20	HBS-13	70 %	0.14	1.80	0.10	2.03	0.05	2.09	○	○
2-10 (本発明)	SOL-28	HBS-13	70 %	0.15	1.81	0.11	2.03	0.04	2.08	○	○
2-11 (本発明)	SOL-32	HBS-13	70 %	0.14	1.83	0.11	2.01	0.05	2.11	○	○
2-12 (本発明)	SOL-34	HBS-13	70 %	0.15	1.82	0.10	2.01	0.05	2.11	○	○
2-13 (本発明)	SOL-36	HBS-13	70 %	0.14	1.80	0.10	2.02	0.04	2.11	○	○
2-14 (本発明)	SOL-42	HBS-13	70 %	0.14	1.81	0.10	2.03	0.04	2.10	○	○
2-15 (本発明)	SOL-48	HBS-13	70 %	0.14	1.82	0.11	2.02	0.04	2.10	○	○
2-16 (本発明)	SOL-9	ポリマーラテックス PL-13	70 %	0.15	1.81	0.10	2.01	0.05	2.12	○	○

表 - 4 (つづき)

試料 No (本発明・ 比較の別)	熱溶剤 化合物 No	全層に添加したHBS 及び/またはポリマー ラテックス化合物No	熱溶剤の含有量に対す るHBS及び/または ポリマーラテックスの 含有比率(全層同比率)	イエロー		マゼンタ		シアン		皮膜の脆弱性の評価	
				Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	25℃, 20% 条件下	25℃, 60% 条件下
2-17 (本発明)	SOL-17	ポリマーラテックス PL-13	70 %	0.15	1.83	0.10	2.03	0.05	2.12	○	○
2-18 (本発明)	SOL-20	ポリマーラテックス PL-13	70 %	0.15	1.83	0.11	2.04	0.05	2.13	○	○
2-19 (本発明)	SOL-28	ポリマーラテックス PL-13	70 %	0.14	1.82	0.10	2.03	0.05	2.12	○	○
2-20 (本発明)	SOL-32	ポリマーラテックス PL-13	70 %	0.14	1.81	0.11	2.01	0.04	2.12	○	○
2-21 (本発明)	SOL-42	ポリマーラテックス PL-13	70 %	0.15	1.81	0.11	2.02	0.04	2.13	○	○
2-22 (本発明)	SOL-48	ポリマーラテックス PL-13	70 %	0.14	1.82	0.10	2.01	0.05	2.13	○	○
2-23 (本発明)	SOL-9	HBS-13/ポリマーラテックス PL-13	50%/20%	0.14	1.88	0.10	2.07	0.05	2.18	○	○
2-24 (本発明)	SOL-17	HBS-13/ポリマーラテックス PL-13	50%/20%	0.15	1.89	0.10	2.08	0.05	2.19	○	○
2-25 (本発明)	SOL-20	HBS-13/ポリマーラテックス PL-13	50%/20%	0.15	1.89	0.11	2.08	0.04	2.20	○	○
2-26 (本発明)	SOL-28	HBS-13/ポリマーラテックス PL-13	50%/20%	0.15	1.88	0.11	2.09	0.05	2.21	○	○
2-27 (本発明)	SOL-32	HBS-13/ポリマーラテックス PL-13	50%/20%	0.15	1.87	0.10	2.09	0.04	2.21	○	○
2-28 (本発明)	SOL-42	HBS-13/ポリマーラテックス PL-13	50%/20%	0.14	1.89	0.10	2.11	0.04	2.22	○	○
2-29 (本発明)	SOL-48	HBS-13/ポリマーラテックス PL-13	50%/20%	0.15	1.89	0.11	2.12	0.05	2.22	○	○

表-4に示す結果から、比較例の試料No 2-1  
～No 2-6に対し、本発明の試料である感光層側  
の全層に熱溶剤に対し30重量%以上HBS及び/  
またはポリマーラテックスを添加した熱現像感光  
材料の試料No 2-7～No 2-29では、本発明の改  
良効果、即ち、相対湿度20%の環境下でも感光層  
側の皮膜の脆弱性が改良され、更に最高湿度が改  
良されるという優れた特性が得られることがわか  
る。

#### 実施例-3

実施例-1で調製した感光性ハロゲン化銀及び  
熱溶剤を用いて、表-5に示す内容の感光層を塗  
布して、熱現像感光材料No 3-1を作製した。

更に表-6に示すようにHBS及び/またはポ  
リマーラテックスを含有させた熱現像感光材料No  
3-2～No 3-25を作製した。

以下余



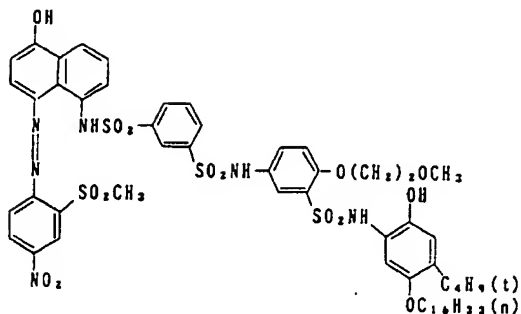
表 - 5

第4層	保護層	ゼラチン 1.5g, シリカ 0.15g, 熱溶剤 1.2g, ポリビニルピロリドン 0.1g, グアニジントリクロロ酢酸 1.0g
第3層	緑感層	ベンゾトリアゾール銀 0.25g, 色素供与物質-(5) 0.5g, 緑感性ハロゲン化銀 0.35g, ゼラチン 2.0g, ポリビニルピロリドン 0.2g, 熱溶剤 1.6g, ベンゾトリアゾール 0.01g, グアニジントリクロロ酢酸 3.0g,メルカプト化合物-(1) 0.003g, ハイドロキノン化合物-(1) 0.05g, フェニルアセチレン銀 0.1g
第2層	第1中間層	ゼラチン 1.5g, ポリビニルピロリドン 0.15g, 熱溶剤 1.2g, グアニジントリクロロ酢酸 1.5g
第1層	赤感層	ベンゾトリアゾール銀 0.2g, 色素供与物質-(4) 0.6g, 赤感性ハロゲン化銀 0.3g, ゼラチン 2.0g, ポリビニルピロリドン (K-30) 0.2g, 熱溶剤 1.6g, ベンゾトリアゾール 0.01g, グアニジントリクロロ酢酸 3.0g,メルカプト化合物-(1) 0.003g, ハイドロキノン化合物-(1) 0.05g, フェニルアセチレン銀 0.1g
支持体		下引層を施した厚さ180μmの透明ポリエチレンテレフタレートフィルム

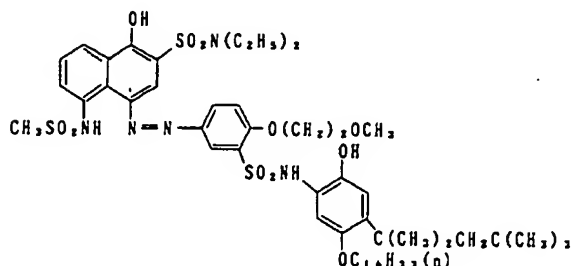
(1㎡当たりの量で示す)

硬脂酸・界面活性剤-1及び界面活性剤-2は実施例-1と同様に添加した。

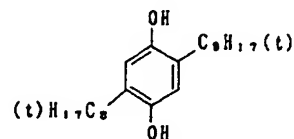
色素供与物質 - (4)



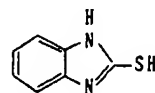
色素供与物質 - ( 5 )



ハイドロキノン化合物 - (1)



## メルカプト化合物-(1)



一方、厚さ 100  $\mu$ m の透明ポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記の層を塗布し、受像部材を作製した。

(1) スチレンとN-ベンジル-N, N-ジメチル-N-(3-マレイミドプロピル)アンモニウムクロライドの1:1の共重合体及びゼラチンからなる膜。

( 共重合体 3.0 g / ml  
ゼラチン 3.0 g / ml )

得られた熱現像カラー感光材料の試料No 3-1

～No 3-25に対し、ステップウェッジを通して、白色光にて1600CHS の露光を行い、上記受像部材と重ね合わせて、130℃、60秒間の熱現像を行った。熱現像後、感光材料と受像部材を引き剥し、受像部材にそれぞれ色素面像を得た。

得られた色素面像を透過濃度計 (PDA-65 コニカ株式会社製) を用いて濃度測定を行い、最高濃度 (D<sub>max</sub>) 及び最低濃度 (D<sub>min</sub>) を得た。

更に実施例-1と同様に、熱現像感光材料の皮膜の脆弱性を評価した。

評価した結果を表-6に示す。

以下余



表 - 6

試料 No (本発明・ 比較の別)	全層に添加したHBS及び/または ポリマーラテックス化合物No	熱溶剤の含有量に対する HBS及び/または ポリマーラテックスの 含有比率 (全層同比率)	マゼンタ		シアン		皮膜の脆弱性の評価	
			D <sub>min</sub>	D <sub>max</sub>	D <sub>min</sub>	D <sub>max</sub>	25℃, 20% 条件下	25℃, 60% 条件下
3-1 (比較例)	無 添 加	—	0.06	0.97	0.02	1.02	×	×
3-2 (比較例)	HBS-a-6	20 %	0.06	0.99	0.02	1.04	×	△
3-3 (比較例)	HBS-b-8	20 %	0.06	0.99	0.02	1.05	×	△
3-4 (比較例)	ポリマーラテックス PL-6	20 %	0.07	0.99	0.03	1.03	×	△
3-5 (比較例)	ポリマーラテックス PL-9	20 %	0.07	0.98	0.02	1.03	×	△
3-6 (比較例)	HBS-a-6/ポリマーラテックス PL-6	10%/10%	0.07	0.99	0.02	1.04	×	△
3-7 (本発明)	HBS-a-6	100 %	0.07	1.11	0.02	1.17	○	○
3-8 (本発明)	HBS-b-8	100 %	0.07	1.12	0.02	1.17	○	○
3-9 (本発明)	HBS-c-3	100 %	0.07	1.11	0.02	1.18	○	○
3-10 (本発明)	HBS-c-11	100 %	0.06	1.12	0.02	1.17	○	○
3-11 (本発明)	HBS-d-8	100 %	0.06	1.11	0.02	1.17	○	○
3-12 (本発明)	HBS-d-11	100 %	0.06	1.11	0.03	1.17	○	○
3-13 (本発明)	HBS-e-3	100 %	0.06	1.11	0.03	1.18	○	○
3-14 (本発明)	ポリマーラテックス PL-6	100 %	0.06	1.12	0.02	1.19	○	○
3-15 (本発明)	ポリマーラテックス PL-7	100 %	0.07	1.12	0.02	1.18	○	○
3-16 (本発明)	ポリマーラテックス PL-9	100 %	0.06	1.11	0.02	1.18	○	○

表 - 6 (つづき)

試料No (本発明・ 比較の別)	全層に添加したHBS及び/または ポリマーラテックス化合物No	熱溶剤の含有量に対す るHBS及び/または ポリマーラテックスの 含有比率(全層同比率)	マゼンタ		シアン		皮膜の脆弱性の評価	
			Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	25℃, 20% 条件下	25℃, 60% 条件下
3-17 (本発明)	ポリマーラテックス PL-11	100 %	0.06	1.12	0.02	1.18	○	○
3-18 (本発明)	ポリマーラテックス PL-15	100 %	0.07	1.12	0.02	1.17	○	○
3-19 (本発明)	HBS-a-6/ポリマーラテックス PL-6	70%/30%	0.07	1.18	0.02	1.22	○	○
3-20 (本発明)	HBS-b-8/ポリマーラテックス PL-7	70%/30%	0.06	1.17	0.03	1.23	○	○
3-21 (本発明)	HBS-c-3/ポリマーラテックス PL-9	70%/30%	0.06	1.17	0.03	1.23	○	○
3-22 (本発明)	HBS-c-11/ポリマーラテックス PL-11	70%/30%	0.06	1.18	0.02	1.25	○	○
3-23 (本発明)	HBS-d-8/ポリマーラテックス PL-15	70%/30%	0.06	1.20	0.02	1.24	○	○
3-24 (本発明)	HBS-d-11/ポリマーラテックス PL-17	70%/30%	0.06	1.19	0.02	1.23	○	○
3-25 (本発明)	HBS-e-3/ポリマーラテックス PL-19	70%/30%	0.06	1.19	0.02	1.23	○	○

表-6に示す結果から、比較例の試料No 3-1  
～No 3-6に対して、本発明の試料である感光層  
側の全層に熱溶剤に対し100重量% HBS及び/  
またはポリマーラテックスを添加した熱現像感光  
材料の試料No 3-7～No 3-25では、本発明の改  
良効果、即ち、相対湿度20%の環境下でも感光層  
側の皮膜の脆弱性が改良され、更に最高濃度が改  
良されるという優れた特性が得られることがわか  
る。

〔発明の効果〕

上述の如く本発明の熱現像感光材料は、相対湿  
度40%以下の環境下での皮膜の脆弱性が改良され、  
かつ最高濃度が改良されるという効果を有する。

特 許 出 願 人    コニカ株式会社  
代 理 人 弁 理 士    高    月    亨